

**HIGH-TEMP. SUPERCONDUCTOR**

Publication number: CN1036100

Publication date: 1989-10-04

Inventor: EIBL OLIVER (DE)

Applicant: SIEMENS AG (DE)

Classification:

- international: C04B35/00; C01G1/00; C01G29/00; C04B35/45; H01B12/00; H01B13/00; H01L39/12; H01L39/24; C04B35/00; C01G1/00; C01G29/00; C04B35/01; H01B12/00; H01B13/00; H01L39/12; H01L39/24; (IPC1-7): H01B12/00; C04B35/50; H01L39/12

- European: C04B35/45L2; H01L39/12C2; H01L39/24J

Application number: CN19891001490 19890314

Priority number(s): DE19883808447 19880314

Also published as:



WO8908929 (A)  
EP0404790 (A1)  
US5665662 (A1)  
EP0404790 (A0)  
DE3808447 (A1)

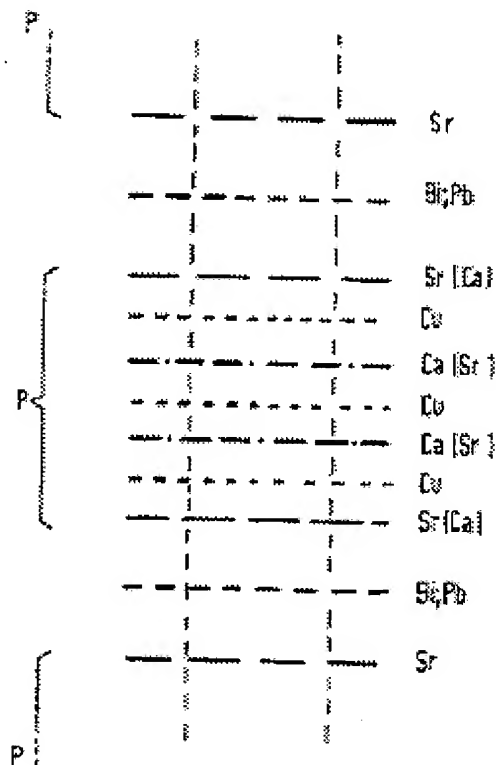
more &gt;&gt;

Report a data error here

Abstract not available for CN1036100

Abstract of corresponding document: US5665662

PCT No. PCT/DE89/00154 Sec. 371 Date Nov. 8, 1990 Sec. 102(e) Date Nov. 8, 1990 PCT Filed Mar. 10, 1989 PCT Pub. No. WO89/08929 PCT Pub. Date Sep. 21, 1989A high-temperature superconductor material based on the Bi-Sr-Ca-Cu-O system has the nominal composition:  $(\text{Bi}_{1-u}\text{Pb}_u)_2(\text{Sr}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Bi}_y)_4\text{Cu}_3\text{O}_{10+d}$  ( $d=\delta$ ) wherein  $0.01 < x < 0.5$ ,  $0 \leq y < x < 0.5$ ,  $0 \leq d \leq u$ . The high-temperature superconductor material has a transition temperature greater than 90 DEG K.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89101490.X

[51] Int. Cl.  
H01B 12/00

[43] 公开日 1989 年 10 月 4 日

[22] 申请日 89.3.14

[30] 优先权

[32] 88.3.14 [33] DE [31] P3808447.3

[71] 申请人 西门子公司

地址 联邦德国慕尼黑

[72] 发明人 奥利弗·埃布

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司  
代理人 曹恒兴

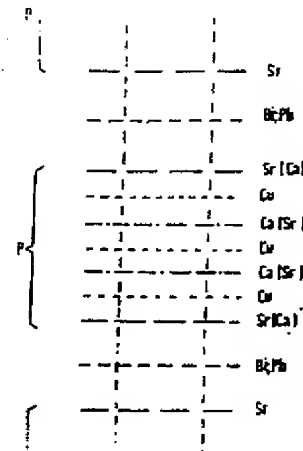
H01L 39/12 C04B 35/50  
C04B 35/00

说明书页数: 4 附图页数: 1

[54] 发明名称 高温超导体

[57] 摘要

Bi(Pb)Sr(Ca)-CuO<sub>x</sub> 系超导材料, 具有 5 或 8.7 倍钙钛矿晶胞超结构的相。(附图)



1. Bi-Sr (Ca)-CuO<sub>x</sub>系超导材料, 其特征在于原料组分为:



其中,  $0.01 < x < 0.5$

$$0 \leq y < x \leq 0.5$$

$$0 \leq d$$

$$0 \leq u$$

转变温度高于90K.

2. 按权利要求1 的超导材料, 其特征在于d 约等于2y.

3. 按权利要求1 的超导材料, 其特征在于d 约等于u.

4. 按权利要求1, 2 或3 的超导材料具有由铋、锑、( 钙)、和铜的氧化物组成层状结构, 其特征在于所述氧化物的层序为……铋、锑、( 钙)、铜、钙( 锑)、铜、钙( 锑)、铜、锑、( 钙)、铋, ……( 参阅附图)。

5. 按权利要求1, 2, 3 或4 的超导材料, 其特征在于转变温度等于或高于105K.

6. 按权利要求1, 2, 3, 4 或5 的超导材料, 其特征在于除杂质外不含铅。

7. 按权利要求1 至5 之一所述的超导材料, 其特征在于除了杂质外, 晶胞基本上不含铋。

8. 按权利要求1 至5 之一所述的超导材料, 其特征在于u 为0.1 和0.3.

9. 按权利要求8 的超导材料, 其特征在于 $u=0.2 \pm 10\%$ .

10. 按权利要求9 的超导材料, 其特征在于重量为 $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_{1.7}\text{Cu}_3$  的材料在空气中用中间碾磨先于  $800^\circ\text{C}$  反应3 小时, 再于  $820^\circ\text{C}$  反应10至20小时, 将经过反应的材料进行碾磨压制, 在空气中和

860℃至 865℃温度下烧结60至120 小时。

11. 按权利要求9 的超导材料，其特征在于 $P_{O_2}$ -1/13 巴的氩氧混合气体中，于大约 843℃温度下，烧结60至120 小时。

## 高温超导体

本发明涉及Bi-Sr(Ca)-CuO<sub>x</sub>系高温超导体。

Bednanz 和 Miller 已公开了铋-锶-铜氧化物系超导体, 这类超导体具有以前从未达到过的由普通导体跃迁为超导体的高转变温度。铋-锶-铜氧化物所达到的转变温度为70至90K。最近公开的另一系超导体, 即铋-锶-钙-铜氧化物已进行了深入的研究, 所研究的问题涉及烧结过程中, 诸如烧结温度、烧结时间和氧气分压力等烧结参数的影响。

上述第二种材料的制造是采用粉末原料, 经混合、碾磨和冷压后, 置于氧化锆板上, 在微处理机控制的炉中进行烧结。在空气中进行烧结的烧结温度为800, 860, 880, 900 °C, 烧结时间长达10小时。将金属接点与试样接触, 测量其电特性, 通过测量材料周围线圈的感应率测定多种材料的磁性。

本发明的任务在于提供超过90K 或等于105K的高转变温度的高温超导材料的化学组分。

本发明的任务的材料是通过下列组分解决的, 即:



其中,  $0.01 < x < 0.5$ ,

$$0 \leq y < x \leq 0.5$$

$$0 \leq d$$

$$0 \leq u$$

$d$  均等于  $2y$  或  $u$ ,  $u$  为0.1 至0.3, 或  $u=0.2 \pm 10\%$ 。该种材料除杂质

外，不含有铅，晶胞中基本上不含有铋。

本发明的基础是：

测量规定组分的分子式为 $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$  系的超导材料试样中电阻和电感的急速下降，测量零电阻与55至175K温度的相关性。零电阻与温度的相关曲线给出在空气中和在  $860^\circ\text{C}$  至  $880^\circ\text{C}$  温度下经过长达10小时烧结的材料的电阻降低的两个阶段。采用相应的线性外推法得到超导相变的温度值为100 至105K。

这项结果被认为很容易重复，经过较长时间烧结的试样也很容易冲压。对用  $900^\circ\text{C}$  和  $900^\circ\text{C}$  温度以上烧结的试样，观察其半导体性能。

在本发明范围内所进行的广泛研究，其目的在于从所研究的具有二相或多相结构的材料中，能够研制出一种其结构可得到转变温度为100 至105K的超导材料。

本发明的另一基础在于上述材料是多相的，而且两种超导材料共存，其中之一具有上述的高转变温度。

本发明人成功地发现，具有大约105K转变温度的这种材料至少主要是由单相的铋- 锶- 钙- 铜氧化物系，尤其是由铅部分取代铋的材料组成的。从《科学》(Science, 239卷, 1988 年2 月, 1015-1016页，尤其是图3)已知，含有规定组分铋氧化物- 锶- 钙- 铜氧化物系的超导材料具有层状结构，其铋氧化物层与依次由锶- 铜- 钙( 锶) - 铜- 锶氧化物组成的层次可互相置换。

在导致本发明的研究中认为，晶格常数 $a=0.54\text{nm}$ 和 $C=3\text{nm}$  ( 由电子显微镜衍射测定) 的相，即由上述出版物公开的相，其晶格常数 $a$  也等于 $0.54\text{nm}$ ，而晶格常数 $C=3.6\text{nm}$ ，更精确地说为 $3.7 \sim 3.8\text{nm}$ 。更深入的研究还进一步了解到，这个相除了技术上具有特殊优点的超导特性之外，还具有105K的较高的转变温度。

这种超导材料具有至今所分析的A-面心正交对称的正交晶格。0/0

轴的电子显微镜衍射图所分辨出A-面心正交晶格和F-面心正交晶格。

还确定 $a=0.54\text{nm}$ 和 $C=3.6\text{nm}$ 或 $3.7$ 至 $3.8\text{nm}$ 的本发明的基本结构在于其平行于010或100方向上具有5倍或8.7倍超结构。本发明材料的晶胞具有由铋氧化物, (钙氧化物)和铜氧化物组成的 $\text{BiO}_x$ 双层和钙钛矿晶胞的结构。这些晶胞也可含有铋和/或铅, 即除了铋外也可含铅。本发明材料具有夹三层式的结构, 其由铋氧化物或 $(\text{Bi}_{1-u}\text{Pb}_u)$ 氧化物组成的层状和由呈层状的钙钛矿晶胞组成的层次可以互换。本发明这种结构的层序如下:

( $\text{Bi}_{1-u}\text{Pb}_u$ ) / 铋(钙) / 铜 / 钙(铋) / 铜 / 钙(铋) / 铜 / 铋(钙) / ( $\text{Bi}_{1-u}\text{Pb}_u$ ), 其晶格常数如上所述, 即 $C=3.6\text{nm}$ 。括号中的元素可以部分取代括号前的元素。

本发明的超导材料具有下列化学计量组分:



其中,  $0.01 < x < 0.5$

$$0 \leq y < x \leq 0.5$$

$$0 \leq d \leq 2y \text{ 或 } \leq u$$

$$0 \leq u,$$

其转变温度高于90K。

如所测定的那样, 这种材料的转变温度可达到105至120K。

即使本发明材料不能完全达到所给出的105至110K高转变温度, 本发明的材料与有关与之竞争的超导材料相比, 仍然具有很大的技术优点, 因为本发明的材料与大气反应不那么快, 即对大气具有较高的抗性。

采用其他方法也可制造本发明的材料。相应于上述组分在上述 $x, y, d$ 和 $u$ 的极限值范围内, 选择相应的原料(氧化物, 碳酸盐等)。在各个相继的制造步骤中视其产生的损耗量(碾磨、过筛、反应和烧结时的损耗)考虑相应增加原料量。

将称取的物料相互混合和碾磨，尤其可在碾磨时进行混合，并且可用一般的球磨机进行碾磨。碾磨后的原料按常规方法，在普通的高温（700℃至1000℃，尤其在800℃至820℃下）进行反应（移入到氧化物中）。碾磨后对样品进行压制和烧结。烧结温度为800℃至1000℃，优先采用800 ± 20℃，尤以860 ± 至865℃为佳。烧结时间为10小时，尤以60至120小时为佳。反应优先采用在空气中进行。这种制造方法能够制取制超导材料，即通过成型和压制得到预定尺寸的超导体。此外，这种料料也可采用常规加工过程进行制造。

本发明的一个实施例如下：

按已确定 $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.7}\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_{2.7}\text{Cu}_3$ ，称重 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ， $\text{PbO}$ ， $\text{SrCO}_3$ ， $\text{CaO}$ 和 $\text{CuO}$ 。在空气中同时进行碾磨，并先在800℃反应3小时，再在820℃反应10至20小时。经碾磨和压制后，在860 ± 至865℃温度下和在空气中烧结60至120小时。在 $\text{P}_{0.2} = 1/13$ 巴条件下和在氩氧混合气体中，烧结60至120小时，烧结温度为843℃，同样能获得良好的效果。

附图给出本发明材料的结构层序的截面，C轴呈垂直方向。

P表示3层钙钛矿晶胞。



# 说明书附图

